NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. J.-A. LE BEL.

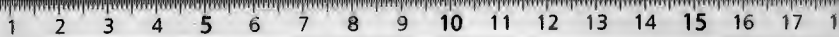
PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1891



NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. J.-A. LE BEL.

POUVOIR ROTATOIRE ET STÉRÉOCHIMIE.

Sur les relations qui existent entre les formules atomiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions.

Bulletin de la Société chimique, t. XXII, p. 337; 1874.

Depuis que M. Pasteur a démontré la corrélation de la dyssymétrie des cristaux avec le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions, la Chimie organique s'est enrichie d'un grand nombre de découvertes résumées dans le système des formules développées (improprement dites atomiques). J'ai réussi, en combinant le principe posé par M. Pasteur avec les découvertes de la Chimie moderne, à trouver un moyen simple de prévoir le pouvoir rotatoire d'après les formules développées.

Vers la même époque, M. Van t'Hoff publiait un Mémoire (*Archives néerlandaises*, t. IX, 1874) sur le même sujet et arrivait à des conclusions analogues. La façon dont cet auteur conçoit les choses et arrive à démontrer les lois du pouvoir rotatoire est néanmoins fort différente de la mienne. Or, parmi les personnes qui ont écrit sur le sujet, M. Ostwald (*Chimie générale*, t. I, p. 489, chez Engelmann, Leipzig)

est le seul qui ait indiqué cette différence : il me sera donc permis d'y insister.

M. Van t'Hoff, s'appuyant sur la théorie des valences, qui n'a qu'une valeur schématique, suppose que chaque valence du carbone correspond à un pôle d'attraction ayant une orientation dans l'espace. Dans le gaz des marais, CH^4, par exemple, ces quatre pôles auraient pour effet de maintenir les quatre atomes d'hydrogène aux sommets d'un tétraèdre régulier dont le carbone occupe le centre. Or il est visible que ces forces sont perpendiculaires à la direction qui va de l'atome de carbone à celui d'hydrogène et cessent d'être fonction des distances comme les autres forces naturelles connues. De l'aveu même de M. Victor Meyer, qui adopte cette théorie (*Berichte*, 1890), l'existence de ces forces tangentielles exige que l'atome ait, par rapport à la molécule, des dimensions qui cessent d'être négligeables, ce qui semble en contradiction avec la théorie des gaz et plusieurs phénomènes physiques.

Cette hypothèse des pôles ou des valences dans l'espace est donc pour le moins soumise à des doutes, lesquels affectent de la façon la plus grave les démonstrations qui s'appuient sur elle. J'ai, au contraire, séparé la question géométrique, c'est-à-dire les considérations relatives à la forme que peut affecter la molécule, de la question dynamique, c'est-à-dire, des considérations relatives aux forces qui concourent à lui faire prendre cette forme, et démontré, dès 1874, que l'on peut arriver à prévoir théoriquement les lois du pouvoir rotatoire sans s'appuyer sur l'hypothèse des pôles. Cela est d'autant plus important que les succès expérimentaux brillants qu'ont eus les lois du pouvoir rotatoire, paraissaient constituer un argument en faveur de la valence dans l'espace et de la théorie des pôles d'où ces lois avaient l'air de dépendre, d'après M. Van t'Hoff. Cela démontre la nécessité de dégager le raisonnement de cette prémisse inutile et de réduire les postulata au strict minimum.

Le premier et principal postulat que j'invoque est le fait expérimental de la liaison mobile, c'est-à-dire, ce fait que, dans un composé carboné renfermant plusieurs atomes de carbone, chacun d'eux (avec le groupe d'atomes qui l'accompagne) peut pivoter autour du point d'attache avec le carbone voisin. Ceci est une conséquence du nombre

des isomères connus, et, à l'heure actuelle, l'étude de l'isomérie dans la série grasse est assez avancée pour qu'on puisse se baser là-dessus. Par exemple, le diméthyle fournit deux isomères par une double substitution, parce qu'il y a liaison mobile entre les deux méthyles CH^3-CH^3; s'il n'y avait pas liaison mobile et si, par conséquent, la molécule était complètement rigide, il y aurait au moins trois isomères bisubstitués, comme cela a lieu pour la benzine (dérivés ortho, para, méta). Ce point essentiel n'est plus contesté aujourd'hui. La partie de la molécule qui est douée de cette rotation pouvant être considérée comme un seul point matériel, la dyssymétrie de la molécule ne peut résulter que de la disposition dyssymétrique des quatre atomes ou radicaux unis à un seul carbone, et cette dyssymétrie existera forcément si ces quatre radicaux sont différents [composés C(XYZW)], quelle que soit la forme géométrique de la molécule, pourvu que celle-ci soit stable. De plus, j'ai montré que, lorsque deux radicaux deviennent égaux [composés C(XYZ²)], il y a corrélation entre la disparition du pouvoir rotatoire et l'identité du rôle chimique des deux radicaux égaux Z, identité qui est reconnue par leur aptitude égale à subir la substitution.

De là est résultée la règle pratique suivante : *un corps carboné n'aura de pouvoir rotatoire que si, dans sa formule développée, on rencontre un carbone uni à quatre radicaux différents* (carbone asymétrique).

Enfin j'ai démontré que les corps synthétiques, en vertu du principe du calcul des probabilités, devaient être composés d'isomères droits et gauches en quantités égales et, par conséquent, pourront se scinder en ces deux éléments. A cette époque, M. Van t'Hoff n'avait pas indiqué ce point et admettait encore que « la condition carbone asymétrique ne suffit peut-être pas pour engendrer l'activité optique ». La question théorique de l'acide tartrique indédoublable et de l'acide racémique était déjà expliquée au complet dans mon Mémoire; mais la différence fondamentale entre nous est celle dont j'ai parlé tout d'abord : c'est que j'ai eu soin de séparer l'hypothèse dynamique des pôles d'avec la question géométrique, en n'invoquant que des considérations déduites de l'étude de l'isomérie elle-même sans autre hypothèse.

Enfin, quelques années plus tard, j'ai donné l'explication géométrique des importantes expériences de Kékulé et Anschutz sur la production de l'acide tartrique inactif en partant de l'acide fumarique et celle de l'acide racémique en partant de l'acide maléique [*Formules géométriques des acides maléique et fumarique*, 1882 (*Bulletin Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 300)].

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

Les lois formulées sur le pouvoir rotatoire se vérifiaient sur tous les corps organiques provenant des êtres vivants, car la nature a, comme on le sait, une tendance à produire de préférence l'un des isomères actifs et non le corps racémique, c'est-à-dire le mélange des deux corps droit et gauche. Il n'en restait pas moins des séries entières de corps synthétiques qui, d'après les nouvelles lois, auraient pu être rendus actifs et qu'on ne connaissait qu'à l'état inactif; il fallait donc démontrer expérimentalement que ce manque de pouvoir était dû à la présence de corps droit et gauche en quantités égales, en décomposant le mélange. De plus, il y avait à démontrer l'inexactitude d'un petit nombre de faits qui étaient en contradiction avec la loi.

Les deux procédés de M. Pasteur, qui consistent à opérer la séparation en triant les cristaux au moyen des facettes hémiédriques (tartrates de soude et d'ammoniaque), ou à combiner les deux isomères avec une substance active qui donne des sels différents (tartrate de cinchonine), exigent que les sels soient nettement cristallisés, mais ils n'ont pas donné de résultat avec les substances que je cherchais à séparer, parce que celles-ci ne cristallisent pas aussi bien que les tartrates de M. Pasteur. (J'ai été jusqu'à préparer des sels d'amylamine secondaire, des sulfamylates de cinchonine, etc.) J'ai donc dû essayer la troisième méthode de M. Pasteur, c'est-à-dire les moisissures et les microbes qui détruisent de préférence le corps droit ou le gauche. Quoique les corps à séparer parussent presque complètement antiseptiques, j'ai fini par me rendre compte qu'on pourrait obtenir des cultures assez rapides en employant

des solutions étendues à un degré inusité. (Quelques substances, comme l'acide cyanhydrique, l'aldol, les corps chlorés, etc., paraissent seules tout à fait antiseptiques.) Or, chaque fois que j'ai réussi à faire pousser un microbe sur un corps susceptible théoriquement de pouvoir rotatoire, le résultat a été obtenu.

Transformation de l'alcool amylique gauche de fermentation en son isomère droit.

J'ai recherché d'abord un procédé de préparation plus commode de l'alcool actif (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1021, 1873, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 542). Ce procédé est basé sur la facilité plus grande qu'a l'alcool inactif à se transformer en chlorure d'amyle; il est encore le meilleur connu jusqu'à ce jour et a été depuis lors utilisé par plusieurs chimistes.

L'alcool amylique est un des corps actifs qu'il est le plus difficile de transformer en inactifs. Tout en rectifiant une erreur qui s'était glissée dans la Science, j'ai donné un moyen de le rendre inactif (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 199), en chauffant l'amylate de sodium, et c'est sur ce corps que j'ai appris à faire les séparations au moyen des moisissures. J'ai réussi à le décomposer en 1878 (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 213), et j'ai obtenu par les moisissures l'alcool droit inconnu jusqu'alors.

Alcool amylique secondaire synthétique actif.

Bulletin de la Société chimique, t. XXXIII, p. 106 et 147;
Comptes rendus, t. LXXXIX, p. 312.

Par l'hydrogénation de la méthylpropylacétone, on obtient le méthylpropylcarbinol; ce corps a été rendu actif par une culture de *Penicillium glaucum*.

J'avais opéré sur une quantité de matière assez grande pour préparer l'iodure dont le pouvoir est de sens contraire de celui de l'alcool, de même que l'iodure d'amyle de fermentation.

Il me restait encore assez de matière pour fournir à M. Guye de quoi faire le chlorure, qui est lévogyre comme l'alcool. Ce fait est particu-

lièrement intéressant pour la théorie de M. Guye relative aux changements de signe dans le pouvoir rotatoire. J'ai aussi préparé l'alcool butylique secondaire dans lequel a poussé un saccharomyces incapable de faire fermenter le glucose et analogue au *S. Wurtzii* que j'avais trouvé sur les fruits (inédit).

Enfin j'ai préparé l'alcool hexylique actif, corps qui n'est pas synthétique, mais intéressant parce qu'il est un dérivé de la mannite, devenu inactif dans la réaction qui l'a produit. J'ai trouvé que ce corps devient dextrogyre par les moisissures (inédit).

Production du propylglycol et de l'oxyde de propylène actifs.

Comptes rendus, t. XCII, p. 532; 1881.

Ce corps est le plus simple de la série des corps gras que j'ai réussi à dédoubler et, comme M. Wurtz avait démontré qu'il donne l'acide lactique par oxydation, son dédoublement entraînait celui de l'acide lactique lui-même. Le propylglycol que j'ai employé a été préparé par le glycérinate de soude et renfermait des quantités d'empyreumes extraordinairement faibles, mais suffisantes pour empêcher les cultures. Après avoir réussi à enlever les empyreumes, j'ai pu cultiver les bactéries en présence du carbonate calcique et obtenir le propylglycol actif comme résidu. Le propylglycol ne passe pas à la distillation avec les premières parties d'eau comme les corps précédents : de là la nécessité de faire une culture sur un milieu concentré, ce qui constituait la difficulté de l'expérience. Ceci expliquera aussi pourquoi j'ai l'habitude de me servir de n'importe quel microbe, car il est souvent difficile de cultiver même les espèces les plus résistantes.

J'ai obtenu également des préparations considérables de propylglycol actif qui m'ont permis de faire la monochlorhydrine du glycol et l'oxyde de propylène actif. Ce dernier corps est particulièrement intéressant, à cause du rôle que joue l'oxygène qui est lié à deux atomes de carbone et forme avec eux une espèce de chaîne fermée.

CORPS INACTIFS FAUSSEMENT DÉCRITS COMME ACTIFS.

Triéthylméthylstibonium prétendu actif.

Bulletin de la Société chimique, t. XXVII, p. 414.

Le premier corps de ce genre est le triéthylméthylstibonium, qui possède, en effet, un certain pouvoir rotatoire; or ce pouvoir ne pouvant provenir ni des radicaux alcooliques inactifs ni de l'antimoine, j'ai soupçonné que l'alcool éthylique employé à la préparation de l'éthylstibine renfermait des traces d'alcool amylique, et je l'ai soumis à un traitement par le sodium dont l'effet est de détruire le pouvoir de l'alcool amylique; j'ai obtenu avec cet alcool un corps inactif, démontrant ainsi que les corps synthétiques sont donc bien inactifs, comme l'avait affirmé M. Pasteur et comme on l'a toujours constaté depuis.

Faux alcool amylique droit.

Bulletin de la Société chimique, t. XXV, p. 199.

On avait signalé ce fait que des distillations répétées sur la soude intervertissaient l'alcool amylique. Or l'interversion du sucre procède d'un dédoublement en glucose et lévulose, mais la transformation d'un corps actif en isomère de pouvoir rotatoire opposé paraît théoriquement impossible. J'ai donc repris l'expérience et constaté que le pouvoir dextrogyre de l'alcool amylique traité par la soude provient de faibles quantités d'éther amylique et que le produit de l'action de la soude (à laquelle j'ai substitué le sodium) est l'alcool racémisé (mélange de droit et de gauche). Ceci a fourni un moyen précieux et inconnu jusqu'alors de racémiser l'alcool amylique.

Corps rendus inactifs par des substitutions.

On a vu que, lorsque deux des radicaux unis au carbone deviennent égaux, le pouvoir rotatoire disparait; cela s'explique par ce que la molé-

cule acquiert un plan de symétrie par rapport auquel les deux radicaux égaux sont l'image l'un de l'autre. En général, on fait la vérification de ce fait en remplaçant par de l'hydrogène un radical OH ou un atome d'iode. Or on pourrait admettre aussi qu'au moment où la molécule est ainsi simplifiée les atomes rangés primitivement à des places fixes autour du carbone asymétrique perdent leur fixité et deviennent capables de permuter entre eux. Il est bien évident que l'effet de ces permutations détruirait la dyssymétrie et le pouvoir rotatoire et produirait exactement le même résultat que la position symétrique des radicaux égaux. Mais si, au lieu de simplifier la molécule, on la complique en augmentant un radical de façon qu'il devienne égal à un autre plus grand, ces permutations ne devront plus se produire, puisque les radicaux sont tous au moins égaux à ceux de la molécule active, dans laquelle il n'y a pas de permutations possibles. En effet, on verra plus tard, à propos de l'azote, qu'il paraît y avoir un rapport entre la grandeur des radicaux et la facilité des permutations.

J'ai réalisé un cas de ce genre en faisant le méthylamyle inactif avec l'iodure d'amyle actif. Les formules

$$C^2H^5-\underset{H}{\overset{CH^3}{C}}-CH^2I \quad \text{et} \quad C^2H^5-\underset{H}{\overset{CH^3}{C}}-CH^2CH^3$$

rendent compte du mécanisme du rétablissement de la symétrie par la naissance d'un second radical éthyle. La perte du pouvoir rotatoire est d'autant plus frappante, que l'éthylamyle et les dérivés subséquents sont actifs, ainsi que M. Wurtz l'a reconnu. Cette expérience, qui exigeait une grande quantité d'iodure actif pur, n'aurait pu être faite sans le procédé de préparation de l'alcool actif que j'avais trouvé (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 545).

Série aromatique.

Ayant réussi à faire des cultures de moisissures sur de la toluidine liquide (ortho), culture essayée en vain par un autre chimiste, j'ai démontré qu'elle n'acquiert pas de pouvoir rotatoire même après des cultures prolongées (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 98). Cette

expérience, qui est d'accord avec le manque de pouvoir rotatoire des corps aromatiques naturels, démontre, d'une façon nouvelle, l'inexactitude des formules prismatiques et octaédriques de la benzine, d'après lesquelles le pouvoir rotatoire devrait exister.

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.

Condition d'équilibre des composés saturés du carbone.

Bulletin de la Société Chimique, t. II, p. 244; 1890.

Les lois de dyssymétrie moléculaire et du pouvoir rotatoire reposent, ainsi que je l'ai fait voir, sur l'invariabilité de la forme géométrique de la molécule. J'ai suffisamment insisté sur la nécessité de dégager la question de la géométrie moléculaire (la véritable stéréochimie) des hypothèses encore douteuses que l'on peut faire sur la nature des forces qui maintiennent l'équilibre intérieur de la molécule pour n'avoir pas à y revenir.

A la question de savoir pourquoi, dans le gaz des marais (CH^4) et ses dérivés, l'hydrogène et les radicaux ont une position invariable, l'école de la valence dans l'espace répond que le carbone a la vertu de les maintenir en place au moyen de quatre *pôles attractifs* situés à sa surface. Ces pôles, qui correspondent aux anciennes valences, sont visiblement une hypothèse qui a le défaut d'expliquer la cause du fait par le fait lui-même.

Mais on doit se demander, néanmoins, à quel genre de force est dû l'équilibre moléculaire, car le jeu des affinités, c'est-à-dire des forces attractives seules, est insuffisant pour empêcher les atomes d'arriver au contact, même si l'on admet, avec M. Mendelejeff, que toutes les parties de la molécule réagissent les unes sur les autres; il faut donc qu'il existe entre elles une force répulsive. Les physiciens connaissent, depuis longtemps, une force de ce genre : c'est celle qui, dans l'expérience sur la compression des gaz à haute pression, les empêche de se

comprimer suivant la loi de Mariotte ; les forces de ce genre sont la base de la théorie du covolume et du point critique ; elles existent d'une façon certaine ; il est donc non moins évident qu'elles jouent un rôle dans l'équilibre de la molécule et c'est avec raison que M. Guye se servit de la notion des sphères répulsives pour calculer la distance du carbone aux radicaux, admettant implicitement que les coordonnées angulaires du radical par rapport au carbone étaient dues aux pôles et que le rayon vecteur se calculait par les sphères répulsives. M. Guye introduisait ainsi dans la dynamique moléculaire les idées de van der Vaals. J'ai montré, de mon côté, que le jeu des forces répulsives de van der Vaals s'appliquant aux atomes suffit pour expliquer comment CH^4, le gaz des marais, n'est pas un chaos formé de cinq atomes et pourquoi les atomes d'hydrogène ou les radicaux substitués se tiennent à leur place. Les avantages de ce système sont de plusieurs natures :

1° Au lieu d'introduire une hypothèse nouvelle dans la science, on explique les faits avec des forces déjà connues et qui sont *fonction de la distance* des centres des deux atomes, ce qui n'avait pas lieu pour les forces polaires, et l'on satisfait au principe de Mendelejeff.

2° Dans le système des pôles, l'atome d'hydrogène est situé forcément en face du pôle auquel il est lié par une valence ; il en résulterait que les molécules des dérivés perchlorés, perbromés, etc. du gaz des marais devraient être cubiques, et ceux d'un carbure quelconque auraient la même forme et, par conséquent, ils devraient être isomorphes et se calculer d'après le tétraèdre régulier. J'ai montré, par des exemples connus et quelques-uns nouveaux (CI^4 et CBr^4) qu'il n'en est rien. Au contraire, du moment que la distance interatomique est fonction du diamètre des deux sphères répulsives, on peut prévoir que les formes d'équilibre doivent être différentes, et que les deux corps ci-dessus auront la forme cubique et orthorhombique, les volumes des sphères répulsives du brome et de l'iode étant en effet très notablement différents. Ceci explique donc pourquoi les formes cristallines ne se calculent pas régulièrement par l'hypothèse du tétraèdre régulier.

Il est possible que de nouvelles découvertes prouvent que les formes cristallines affectent une variété encore plus grande que celle qui résulterait d'une zone répulsive sphérique de l'atome ; cela nous amènerait à admettre que la zone de l'atome n'est pas sphérique mais ellipsoïdale

ou autre; ceci revient à admettre des pôles; mais les quatre pôles dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier ne répondraient pas plus à cette complication nouvelle qu'aux faits actuellement connus.

3° Enfin on sait que les volumes des sphères répulsives changent légèrement avec la température : on peut donc admettre que le rapport de leurs diamètres change également, et ceci fournirait peut-être l'explication des changements que produit la chaleur dans la forme cristalline, d'autant plus que les formes cristallines des corps dimorphes sont, comme on sait, des formes limites l'une de l'autre.

4° Si la stabilité intérieure de la molécule dépend de la grandeur des sphères répulsives des radicaux, on comprend très bien que certaines molécules aient une forme invariable lorsque ces radicaux sont grands, et que les permutations entre les radicaux deviennent possibles lorsqu'ils occupent un plus petit volume et, par cela même, sont capables de glisser dans les intervalles vides. On verra que ce cas paraît se réaliser dans les dérivés du chlorure d'ammonium.

CRÉATION DU POUVOIR ROTATOIRE DANS LES CORPS AZOTÉS.

Pouvoir rotatoire et isoméries dans les dérivés du chlorure ammonique.

Comptes rendus, t. CX, p. 144; 1890, et t. CXII, p. 724; avril 1891.

J'ai montré que la forme invariable de la molécule et l'absence de permutations entre les radicaux substitués ne comportent pas forcément l'existence de plusieurs isomères dans les dérivés de substitution, puisqu'on peut toujours admettre qu'un seul des isomères théoriques est stable, c'est-à-dire réalisable chimiquement. Au contraire, l'invariabilité de forme de la molécule implique le pouvoir rotatoire d'un dérivé obtenu par la substitution de quatre radicaux inégaux. Or, dans le bas de la série, non seulement il n'y a pas d'isomères, mais j'ai constaté que le chlorure de méthyléthylpropylammonium qui, l'hy-

drogène étant compté, renferme quatre radicaux inégaux, n'est pas susceptible de devenir actif par les moisissures. Cette expérience établit que la forme de la molécule est variable dans le bas de la série. Au contraire, les isomèries que j'ai signalées dans le chlorure de triméthylisobutylammonium et le pouvoir rotatoire que j'ai réussi à faire naître par l'action des moisissures dans un dérivé renfermant quatre radicaux inégaux (le chlorure d'isobutylpropyléthylméthylammonium) démontre que la molécule acquiert la stabilité intérieure à partir d'un certain terme.

J'ai déjà fait observer qu'on peut prévoir ce changement remarquable dans la molécule des dérivés de substitution du chlorure ammonique, en tenant compte du covolume ou des sphères répulsives des radicaux alcooliques substitués.

Dérivés du chlorure ammonique renfermant deux radicaux égaux.

On sait que les dérivés du gaz des marais deviennent inactifs lorsque deux des radicaux substitués sont les mêmes. Comme l'azote est uni à cinq radicaux, on pourrait admettre deux cas : 1° que ces deux radicaux égaux ont des situations identiques, c'est-à-dire que la molécule a un plan de symétrie perpendiculaire à la ligne qui les rejoint et, dans ce cas, il ne peut y avoir de pouvoir rotatoire; 2° qu'ils sont situés différemment et alors le pouvoir rotatoire est possible. J'ai préparé quatre sels répondant à cette condition et j'y ai cultivé des moisissures. Le sel restant, même en solution concentrée, n'a présenté que des pouvoirs de quelques minutes absolument dans l'ordre des impuretés possibles; ces corps appartiennent donc à la première des séries ci-dessus, c'est-à-dire à celle des isomères inactifs indédoublables.

Expériences destinées à contrôler la théorie de M. Ladenburg.

Bulletin de la Société chimique, 3e série, t. IV, p. 104; 1891.

Les cas d'isomérie, dans le haut de la série des dérivés du chlorure d'ammonium, sont très rares; il y avait donc un intérêt de premier

ordre à vérifier l'assertion de M. Ladenburg, contestée par M. V. Meyer, à savoir que l'on obtient des isomères différents en faisant agir XI, c'est-à-dire l'iodure d'un radical X sur la triamine AzYZW ou bien l'iodure YI sur AzXZW. La formule générale $AzH^3(HCl)$, de laquelle M. Ladenburg déduisait les précédentes, n'était pas probable; mais on pouvait admettre que l'une ou l'autre de ces deux réactions génératrices pouvait fournir un second isomère, ce qui aurait été très précieux à connaître.

L'exemple choisi par M. Ladenburg était la comparaison du produit obtenu avec la benzyldiéthylamine et l'iodure d'éthyle avec le produit fourni par la triéthylamine et le chlorure de benzyle. L'auteur avait signalé un cristal particulier du chloroplatinate de la première base; or j'observais en effet dans les produits dérivés de cette réaction, outre le chloroplatinate normal identique avec celui de la réaction du chlorure de benzyle sur la triéthylamine, un cristal très caractéristique et curieusement maclé, répondant assez bien aux indications de M. Ladenburg; ce chloroplatinate paraissait être le second isomère cherché jusqu'au moment où j'ai pu trier à la pince une quantité suffisante de ces cristaux pour doser le platine. Deux analyses de platine, concordant au millième, ayant indiqué que le corps ne répond pas à la composition voulue, j'ai refait depuis une préparation en partant de 200^{gr} de benzylamine, en fractionnant, *avec un soin particulier*, la diéthylbenzylamine et en faisant réagir celle-ci à 100° sur l'iodure d'éthyle, ce qui évite les altérations qui se produisent à 130°; le chloroplatinate, aujourd'hui presque évaporé, n'a fourni que des traces microscopiques des macles quadratiques.

Les deux réactions de M. Ladenburg n'ont donc pas produit le résultat cherché.

Pour la question des deux iodures, j'ai observé qu'ils se décomposent tous deux à l'ébullition et résistent à la chaleur douce du bain-marie. Ce fait explique les incertitudes qui ont régné sur le sujet. A présent que j'ai reconnu la facilité avec laquelle les isomères de la série se transforment l'un dans l'autre, il n'y a rien d'étonnant à ce que les différences entre ces isomères ne se manifestent pas par la résistance inégale des solutions de leurs iodures à la décomposition vers 100°.

HYDROCARBURES.

Étude sur les pétroles et les hydrocarbures naturels.

La situation que j'ai occupée dans l'industrie des pétroles m'a fourni l'occasion d'étudier certaines questions relatives aux hydrocarbures autrement inabordables. Dans un premier travail relatif aux carbures pyrogénés, j'ai découvert un moyen de séparer et d'isoler, par l'emploi de l'acide chlorhydrique à froid, les deux classes de carbures éthyléniques (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 26; 1872). J'ai pu démontrer aussi que les carbures normaux, ainsi que ceux à chaîne latérale, existent dans le produit examiné.

Comme les carbures étaient dus à une décomposition pyrogénée (craquage) faite à une haute température, on pouvait admettre qu'il y avait isomérisation, c'est-à-dire que l'une des séries des carbures que j'avais signalés ne préexistait pas dans les pétroles. J'ai moi-même signalé un fait de ce genre en *montrant*, en collaboration avec M. Wassermann, que le carbure à chaîne latérale, que M. Bouchardat obtenait en réduisant par l'acide iodhydrique, à haute température, l'iodure secondaire retiré de la mannite, ne se produit pas quand on réduit cet iodure d'hexyle à froid, dans un appareil à hydrogène (*Comptes rendus*, t. C, p. 1389; 1885).

Pour démontrer que les pétroles renferment à la fois la série des carbures normaux et ceux à chaîne latérale, j'ai isolé, par distillation fractionnée, les hydrures d'amyle naturels provenant des sources que je venais de découvrir en Alsace et les ai transformés en carbures monochlorés. Ces derniers fournissent chacun un amylène par la potasse alcoolique à basse température, réaction qui n'est pas accompagnée d'isomérisation.

J'ai alors appliqué à ces carbures la réaction que j'ai indiquée ci-dessus et obtenu les carbures normaux et ceux à chaîne latérale; les résultats de l'analyse pyrogénée sont donc confirmés (*Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 305; 1889). Le même procédé a été appliqué

aux butylènes pyrogénés (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 460).

Étude sur les pétroles naturels appartenant à la série des hydrures de benzine.

Les pétroles de Bakou, quoiqu'ils soient produits en masse considérables, sont encore peu connus; on avait seulement reconnu, en faisant la combustion des fractions diverses, que la masse renfermait à la fois les carbures saturés, qui forment l'huile américaine et les hydrures de benzine. J'ai donné un procédé pour isoler les premiers, en détruisant les autres par l'acide sulfurique fumant; ce procédé permettrait de doser approximativement un mélange de pétroles américain et russe, dans une analyse industrielle.

Si l'on retire du pétrole russe par la distillation simple les parties qui bouillent entre 30° et 40°, on ne trouve que de l'hydrure d'amyle, et cette portion ne renferme pas du tout le terme en C^5, correspondant aux produits plus lourds qui constituent la partie de l'huile de Bakou distillant au-dessus de 80°. Ces huiles sont donc des hydrures de benzine puisqu'elles n'ont pas de termes en C^5; je suis arrivé à la même conclusion par la considération des densités (*Comptes rendus*, t. C, p. 1589; 1885).

Matières minérales des pétroles naturels

J'ai eu l'occasion d'étudier, avec M. A. Müntz, les matières colorantes noires solubles dans le sulfure de carbone et existant en dissolution dans le pétrole naturel. Ces principes, étudiés déjà par M. Boussingault qui les a appelés *asphaltènes*, renferment une partie de soufre et de l'oxygène, contenus dans le pétrole brut. Nous avons substitué à son procédé de préparation des précipitations fractionnées par l'alcool, l'éther et l'alcool amylique, qui abrègent la préparation des asphaltènes.

Parmi les pétroles vierges étudiés nous en avons rencontré un provenant d'Égypte, renfermant des quantités remarquables de fer et d'autres métaux alcalino-terreux. La matière première, provenant d'un échantillon de l'École des Mines, n'était pas assez abondante pour permettre une étude plus approfondie (*Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 136; 1872).

J'ai donné, en 1885, dans le *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Colmar*, une Notice sur les gisements de pétrole alsaciens, dans laquelle j'ai discuté les théories faites sur l'origine du pétrole et j'ai indiqué les raisons qui militent en faveur des idées de M. Mendelejeff. Cet auteur est arrivé, comme on sait, à conclure que le pétrole a été engendré par l'action de la vapeur d'eau sur les masses métalliques qui occupent le centre du globe; j'ai pensé que les métaux de l'asphaltène étaient peut-être une trace de cette réaction génératrice, et j'ai examiné un grand nombre de bitumes et pétroles au fur et à mesure que je pouvais me les procurer. Dans le pétrole de Bakou on ne rencontre que très peu d'asphaltène; celui-ci paraît du reste assez fortement métallisé : on y a même signalé la présence de traces de métaux nobles, tels que le cuivre et l'argent dans les cendres, obtenues en brûlant le pétrole sous les chaudières à Bakou. L'asphaltène renfermant de la matière minérale est très rare et, malgré des recherches assez étendues, je n'en ai trouvé que dans les pétroles de Kertsch (Crimée), Lobsann (Alsace), Wietze (Hanovre) (*Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 359; 1888). Il va sans dire qu'il faut d'énormes échantillons pour préparer assez d'asphaltène pour analyser les cendres; je n'ai pu arriver à ce résultat que sur l'asphaltène de Lobsann qui m'a fourni une proportion remarquable de silice, élément que le pétrole n'est pas apte à dissoudre, tandis qu'il peut à la rigueur avoir dissous le fer et la chaux des couches terrestres supérieures où il était renfermé. Ce fait est de nature à appuyer les idées de M. Mendelejeff; en tout cas, il constitue le premier exemple d'un corps organique silicié naturel.

La présence du cuivre dans les cendres du pétrole de Bakou avait été déjà signalée; j'ai observé des traces très visibles de ce métal dans les cendres de l'asphaltène fourni par le pétrole de Wietze (Hanovre) (inédit).

Hydrocarbures non saturés dérivés des alcools de fermentation.

Amylène nouveau. — Avec l'alcool amylique actif préparé par mon procédé j'ai pu obtenir à l'état pur l'amylène nouveau qui en dérive, dont j'ai reconnu les propriétés (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 545).

Nouveaux procédés de préparation de l'éthylvinyle et du propylène

Avec M. Greene j'ai étudié la décomposition de l'alcool butylique de fermentation par le chlorure de zinc dans la bouteille à mercure, méthode appliquée par M. Étard à l'alcool amylique. La réaction diffère notablement, car, tandis que l'alcool amylique fournit principalement l'amylène ordinaire, ici il y a, sous l'influence du chlorure de zinc, une isomérisation remarquable de l'alcool isobutylique et l'on trouve un carbure à chaîne normale, le divinyle

$$CH^3\text{-}CH = CH\text{-}CH^3,$$

sans traces d'éthylvinyle

$$C^2H^5 - CH = CH^2,$$

mais contenant encore du butylène à chaîne latérale, qui est le produit régulier

$$(CH^3)\ C = CH^2$$

de la réaction; on le sépare par l'acide chlorhydrique à froid ou par l'acide sulfurique dilué (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 306). Ce procédé donne de bons rendements et constitue la meilleure préparation du divinyle.

Nous avons étudié également la même réaction sur l'alcool butylique normal provenant de la fermentation de la glycérine; le produit de la réaction est encore le divinyle accompagné d'éthylvinyle, produit direct de la réaction, sans butylène à chaîne latérale. Le chlorure de zinc a donc pour effet la production du divinyle, aux dépens de tous les alcools employés (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 413).

L'alcool propylique m'a fourni du propylène, ce qui est une très bonne préparation (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 49).

Synthèse de l'hexaméthylbenzine.

Bulletin de la Société chimique, t. XXXI, p. 49.

Enfin, avec M. Greene, nous avons fait réagir l'alcool méthylique sur le chlorure de zinc, toujours dans la bouteille de mercure. Cette réac-

tion devrait fournir le méthylène, mais, comme ce corps n'est pas stable, on pouvait s'attendre à trouver des produits condensés. Le plus remarquable a été l'hexaméthylbenzine $C^6(CH^3)^6$ (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 50; *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 260).

Hydrate formé par les carbures pyrogénés.

Comptes rendus, t. LXXXI, p. 967.

Les carbures pyrogénés forment avec l'eau un curieux hydrate, analogue à celui de l'essence de térébenthine. Cette réaction pourrait expliquer l'absence des carbures non saturés dans les pétroles naturels.

Appareil pour la distillation fractionnée.

Pour purifier les carbures qui ont servi aux études précédentes, il fallait des rectifications nombreuses qui exigeaient, avec les anciens appareils, un temps très considérable; le meilleur dispositif connu, à cette époque, était le serpentin à reflux de Warren de la Rue, maintenu par un bain liquide à température constante; cet appareil est capable de donner de bons résultats, mais il est assez difficile à manier; j'ai cherché, avec M. Henninger, à doter le laboratoire d'un appareil se rapprochant autant que possible de l'appareil à colonne de l'industrie. Nous avons réussi, après de longs tâtonnements, à construire une colonne avec des reflux extérieurs qui est actuellement très répandue dans les laboratoires et qui est très bien adaptée aux fractionnements entre 50° et 200° (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 147, et *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 480). Pour les températures supérieures, nous avons, plus tard, fait construire de petits modèles pouvant aller jusqu'au-dessus de 300°.

J'ai appliqué cet appareil à la recherche du degré de concentration maximum que l'on pouvait obtenir sur l'alcool par la distillation fractionnée (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 474, et *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 912). J'ai reconnu que cette limite est notablement plus élevée que les chiffres indiqués d'habitude et obtenus avec les appareils ordinaires. J'ai aussi montré la possibilité de séparer les

deux alcools amyliques par la distillation dans le vide à la colonne. M. Henninger a appliqué le même appareil à la concentration de l'acide formique aqueux et montré l'utilité des plateaux par une remarquable expérience sur le fractionnement des mélanges de toluène et benzine avec ou sans plateaux, démontrant ainsi l'importance du barbotage des vapeurs.

FERMENTATIONS.

Études sur la production normale d'alcool amylique dans le vin et les liqueurs fermentées.

A l'époque où je construisais, avec M. Henninger, l'appareil à distiller décrit ci-dessus, on ne connaissait, dans les liqueurs fermentées, d'autre impureté que l'alcool amylique; on admettait qu'il n'en existait que dans les alcools de marc, de betterave et de pomme de terre. C'était uniquement l'alcool amylique que l'on accusait d'être la cause du mauvais goût de ces produits et de leurs propriétés nuisibles, tandis que le vin et la bière étaient réputés en être exempts.

Ayant remarqué que l'odeur et le goût des caux-de-vie et cognacs d'origine pure indiquaient absolument la présence de l'alcool amylique, j'ai employé un vin blanc de Bourgogne dans les distillations qui avaient pour but la recherche précédente sur la limite maximum de concentration, afin d'y rechercher en même temps les alcools supérieurs. J'ai reconnu en effet que ce vin, excellent du reste, renfermait des quantités considérables de ces produits. On observait, en même temps, que l'alcool amylique obtenu ainsi n'a pas l'odeur repoussante de l'huile de pomme de terre ou des phlegmes de betterave (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 474, et *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 912). J'ai ensuite démontré que la fermentation du sucre pur et celle du moût de bière fournissaient également de l'alcool amylique, mais en quantité notablement moindre (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1368).

Ces expériences faites avec la levure de bière, d'abord contestées, ont été vérifiées depuis par Henninger, Morin et Claudon (qui opéraient avec la levure de vin), Lindet et Mehring; elles démontrent surabondamment que ce n'est pas à l'alcool amylique que l'eau-de-vie de betterave doit ses propriétés nuisibles, d'autant plus que celle-ci est presque toujours fort bien distillée à la colonne et n'en renferme presque plus, ce qui ne l'empêche pas d'avoir le goût que l'on sait.

Ce travail a donc contribué à élucider une question importante relative à l'hygiène. Il démontre également que la majeure partie de l'alcool amylique du vin et des moûts de betterave ne provient pas de la fermentation normale du sucre, mais d'une source accessoire actuellement encore inconnue.

Fermentation des corps azotés.

Les corps albuminoïdes sont, comme on sait, très propres à servir de nourriture aux microbes; néanmoins on n'était pas parvenu à leur faire subir une fermentation totale, parce que la putréfaction s'arrête trop vite sous l'influence du carbonate d'ammoniaque qui se produit. En saturant l'alcali formé par des additions successives d'acide sulfurique dilué, j'ai opéré (par un bacille) la fermentation complète de la gélatine qui est décomposée dans ses éléments comme dans les expériences de M. Schützenberger. On a obtenu une série d'acides gras, s'étendant depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide valérianique inclusivement (*Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 194; 1889). Ces corps paraissent correspondre à la série des leucines de M. Schützenberger; le résidu est composé des ptomaïnes diverses. Ce fait peut expliquer la production des acides gras dans le fromage. Si l'on rapproche cette observation de la transformation connue de l'asparagine en acide succinique, on est porté à admettre que les microbes possèdent le pouvoir de dégager l'ammoniaque de la matière organique.

J'ai essayé de *me rendre compte* si la levure de bière jouissait de cette propriété à l'égard des ammoniaques composées. J'ai réussi à décomposer la tributylamine en faisant fermenter du sucre en présence du chlorhydrate; le produit de la décomposition n'est pas, comme on pouvait l'espérer, l'alcool butylique, mais un corps aldéhydique très

altérable. J'ai aussi constaté que la triéthylamine, la triméthylamine et la disobutylamine ne donnent aucune matière analogue; les allures des ferments sont donc, là comme ailleurs, en dehors de toute prévision et de toute règle. Ce travail, interrompu par la découverte d'un corps actif azoté, est en cours de continuation en partant de la triamylamine.

TRAVAUX DIVERS.

Cultures diverses de microbes

Les cultures que je faisais pour obtenir des pouvoirs rotatoires et mes recherches sur les fermentations m'ont amené à faire quelques observations particulières.

Sur l'alcool amylique secondaire j'ai cultivé le *Penicillium glaucum*, qui perdait, sous l'influence de ce milieu, la faculté de pousser des conidies en même temps qu'il prenait une couleur rouge particulière.

J'ai observé sur un fruit une levure particulière, *Saccharomyces Wurtzii*, une des espèces qui ne peuvent produire qu'une faible proportion d'alcool. Elle a été retrouvée sur les fleurs par M. Boutroux et paraît très répandue. J'avais moi-même examiné s'il n'y avait pas de levures sur les fleurs au premier printemps et je n'en ai pas trouvé. Ceci confirme le fait curieux observé par M. Boutroux : le transport de ces levures de fleurs est fait par les insectes qui n'avaient pas encore apparu au moment où j'observais (inédit).

Dans le même ordre d'idées que poursuivait M. Boutroux, j'ai cherché s'il existait des levures alcooliques sur les pucerons (en particulier le lanigère) et les gommes des arbres : je n'ai trouvé que des microbes paraissant appartenir au genre *Dematium* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIX, p. 50).

Une espèce semblable au *S. Wurtzii* a vécu dans l'alcool butylique secondaire et en a opéré la séparation en corps droit et gauche (inédit).

Sur l'éther j'ai signalé un *Saccharomyces* rond et formant pellicule; cette espèce paraît très rare. Une culture que je transportais à Paris ayant péri, je n'ai jamais pu retrouver ce microbe.

Vibrion de la rougeole.

J'ai découvert le microbe de la rougeole et signalé le moment où il apparaît régulièrement dans les urines. Sa sporulation caractéristique ne se produit que dans des cas particuliers de maladie et jamais dans les cultures (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 68).

J'ai observé, depuis, la permanence remarquable de ce microbe dans certains cas particuliers, fait dont la connaissance pourra donner d'utiles indications pour le diagnostic d'une maladie ancienne.

Dissociation.

J'ai indiqué (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 345), à propos d'une discussion sur la dissociation du calomel, que la lame d'or plongée dans la vapeur de calomel ne peut pas s'amalgamer et qu'elle ne peut, par conséquent, servir à prouver que la dissociation existe ou n'existe pas. J'avais aussi vérifié cette dissociation directement en plongeant dans la vapeur de calomel un tube de verre mince rempli de mercure destiné à refroidir, et en montrant qu'il s'y dépose à l'extérieur du tube en même temps du calomel, du mercure métallique, que l'on peut isoler par l'acide chlorhydrique. Ces expériences, qui étaient d'accord avec celles de M. Erlenmeyer, ont été confirmées par M. Debray; elles n'ont pas été publiées en détail.

Étude d'un matériel nouveau pour la distillation des pétroles alsaciens.

Pendant les fonctions industrielles que j'ai remplies en Alsace, j'ai introduit l'usage de la sonde Fauvel et trouvé des sources d'un pétrole d'une composition particulière. Pour utiliser ce produit, il fallait un matériel particulier, qui fonctionne dans la grande usine que j'ai créée à Pechelbronn et qui répond aux besoins de l'industrie actuelle.

Sur les chloroplatinates doubles des amines.

Bulletin de la Société chimique, avril 1890.

Ayant entrepris la monographie des cristaux de chloroplatinates fournis par les divers dérivés de l'ammonium obtenus par la substitution du méthyle, de l'éthyle et du propyle, j'ai préparé les trente-cinq sels de la série dont la moitié environ sont nouveaux. Il y a des raisons de supposer que la molécule cristalline de quelques-uns d'entre eux renferme à la fois les deux isomères du chlorure d'ammonium que j'ai découverts. Pour vérifier cette supposition, j'ai voulu me rendre compte si deux amines différentes peuvent faire ensemble un sel double; les sels renfermant le radical propyle sont jusqu'à présent les seuls qui aient fourni des sels doubles; je décris les combinaisons suivantes :

Chloroplatinates doubles:
- de triéthyl et de tripropylamine,
- de diméthyl et de diméthylpropylamine,
- de diméthyl et de dipropylamine;

Chloroplatinate quadruple formé par une molécule d'éthylamine et trois molécules d'éthylpropylamine.

Il semble donc que la molécule cristalline renferme au moins quatre molécules d'ammonium.

LISTE DES TRAVAUX.

1872. Sur les hydrocarbures pyrogénés (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 267, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 3, et t. XVIII, p. 164).

Avec M. A. Müntz : Asphaltène et matière minérale des bitumes naturels (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 156).

1873. Préparation de l'alcool amylique actif (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1021).

1874. Avec M. Henninger : Appareil pour la distillation fractionnée (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 480, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 542).

Relation entre les formules atomiques et le pouvoir rotatoire des corps en dissolution (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 337).

1875. Réaction des carbures pyrogénés sur l'eau (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 967.

1876. Observations sur le nouvel alcool amylique dextrogyre de Beignes Bakhoven (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 199).

Sur l'atomicité (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 540 et t. XXVI, p. 114).

Amylène et autres dérivés de l'alcool amylique actif (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 545).

1877. Pouvoir rotatoire de la méthyltriéthylstibine (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 444).

Action de l'acide chlorhydrique sur les butylènes isomériques (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 460 et *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 852).

1878. Avec M. Greene : Sur le diméthyléthylène normal (divinyle) (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 306).

Avec M. Greene : Synthèse de l'hexaméthylbenzine par l'alcool méthylique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 50, et *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 260).

Nouvelle préparation du propylène (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 49).

Alcool amylique dextrogyre par les microbes et l'alcool gauche rendu inactif (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 104, et *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 213).

1879. Méthylpropylcarbinol rendu actif par les moisissures (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 106, et *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 312).

Avec M. Greene : Réaction du chlorure de zinc sur l'alcool butylique normal (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 413).

1880. Propylglycol rendu actif par les moisissures (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 129, et *Comptes rendus*, t. XCII, p. 532).

Limite de la séparation de l'alcool d'avec l'eau par distillation et présence de l'alcool amylique dans le vin (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 912, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 474).

1881. Avec M. Henninger : *Recherches sur l'alcool amylique du vin d'Alsace* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, p. 642).

1882. Explication géométrique de la transformation des acides fumarique et maléique en acide tartrique indédoublable et acide racémique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 300).

Impossibilité de rendre actifs les corps aromatiques par les moisissures (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVIII, p. 98).

1883. Alcool amylique dans la fermentation du sucre et de la bière (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1368).

Recherches sur les microbes des pucerons lanigères et des gommes (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIX, p. 50).

Vibrion de la rougeole (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 68).

1885. Avec M. Wassermann : Sur la réduction des alcools hexatomiques (*Comptes rendus*, t. C, p. 1589).

1886. Sur les pétroles russes (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1017).

1888. Sur la matière minérale des pétroles naturels (*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 359).

1889. Fermentation particulière de la gélatine (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II).

Impossibilité de faire naître le pouvoir rotatoire dans les dérivés inférieurs du chlorure d'ammonium (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 305).

1890. Conditions d'équilibre des dérivés saturés du carbone (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. III, p. 788).

Dérivés de substitution du chlorure d'ammonium isomérique (*Comptes rendus*, t. CX, p. 144).

1891. Possibilité de faire naître le pouvoir rotatoire dans les dérivés du chlorure d'ammonium, supérieurs dans la série (*Comptes rendus*, t. CXII, avril).

Sur les chloroplatinates renfermant deux ammoniaques composées différentes (*Bulletin de la Société chimique*, avril).

FONCTIONS.

Ancien élève de l'École Polytechnique, 1865-1867.

Préparateur de M. Balard au Collège de France.

Préparateur de M. Wurtz à l'École de Médecine.

Licencié ès sciences physiques.

Prix Jecker, 1881.

Vice-Président de la Société chimique, 1890.

17253 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.